



世界初！「ゲート吸着材」を用いた CO₂吸着回収プロセスのモデルベースの開発 ～カーボンリサイクル社会の実現に向けた貢献が期待～

【本研究のポイント】

- ・高性能な CO₂ 分離材として近年注目されている「ゲート吸着材^{注1)}」を用いた CO₂ 回収プロセスを、世界で初めて、分離装置実機の動作を想定した動的シミュレーションにより評価した。
- ・従来型 CO₂ 分離材と比較して、「ゲート吸着材」を用いたプロセスが、1/5 程度の分離材使用量（装置小型化）で、かつ消費電力を 39%削減できる可能性を見出した。
- ・「ゲート吸着材」により創出される省スペース・省エネルギーな CO₂ 回収プロセスは、集中排出源から安価に CO₂ を回収し、多様な化成品や燃料として再利用するカーボンリサイクル社会の実現に向けた貢献が期待される。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科の川尻 喜章 教授、高倉 有矢 博士後期課程学生、藤木 淳平 特任講師らの研究グループは、日本製鉄株式会社の上代 洋 上席主幹研究員との共同研究により、近年注目されている新材料である「ゲート吸着材」を用いた CO₂ 回収プロセスのシミュレーション技術を確立し、既存分離材に対する優位性を明らかにしました。

気候変動問題への対策として、温室効果ガスである CO₂ を含む工場や火力発電所の排ガス中から CO₂ を分離回収する技術の開発が進められています。将来の大規模な CO₂ 分離回収の実施のためには、省スペース・省エネルギーな CO₂ 分離技術の開発が重要であることから、非常に優れた吸着特性を示す新材料「ゲート吸着材」が注目を集めています。しかし、「ゲート吸着材」を用いたプロセスシミュレーションは計算が煩雑なため、これまで実施されてきませんでした。

本研究では、プロセスシミュレーションの実施を妨げていた計算上の課題を解決し、「ゲート吸着材」を用いたプロセスシミュレーションを実施し、「ゲート吸着材」がプロセスとしても優れた CO₂ 回収性能を発揮することを確認しました。

本技術は、カーボンリサイクル社会の実現に貢献することが期待されます。

本研究成果は、2022 年 11 月 14 日付アメリカ化学誌「ACS Sustainable Chemistry & Engineering」に掲載されました。

【研究背景と内容】

気候変動に関する政府間パネルは、報告書“Global Warming of 1.5°C”で、2050年頃までにCO₂の排出量を差し引きゼロにしなければ、温室効果ガスによる地球温暖化の深刻な影響は避けられないと報告しました。この目標を実現するために、工場等のCO₂の集中排出源からCO₂を分離回収する技術の開発が進んでいますが、CO₂回収プロセスの実装や運用にかかるコストは依然として高く、省スペース・省エネルギーな革新的プロセス開発は大規模な社会実装に向けた重要な要素です。

上記のような背景の下で、多孔性配位高分子^{注2)}と呼ばれる材料群の一つである「ゲート吸着材」が、優れた吸着性能を示す材料として近年注目されています。我々は、多孔性配位高分子の一つで、層が積み重なったような構造をもつ ELM-11 に着目しました。ELM-11は、CO₂を吸着する前は層と層が近接した状態で積層しており、ガス分子は材料内部に侵入できません。CO₂の圧力がゲート圧と呼ばれる特定の値を超えると、CO₂が層間をこじ開け（材料の構造変化）、そして生じた空間にCO₂が吸着されます（図1）。

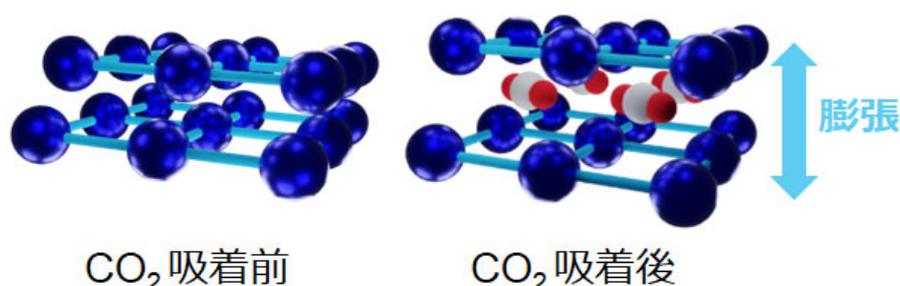


図1 ゲート吸着材 ELM-11 における CO₂ 吸着

この特性により、ELM-11は大きなCO₂吸着量と高いCO₂選択率を示し、吸着等温線^{注3)}は図2に示す赤線のようなS字状となります。一方で、「ゲート吸着材」は、吸着による構造変化により、吸着等温線と脱着等温線が一致しないヒステリシス現象を起こすことが知られている上、そのヒステリシスの形状も操作圧力で変化します（図2(a)）。

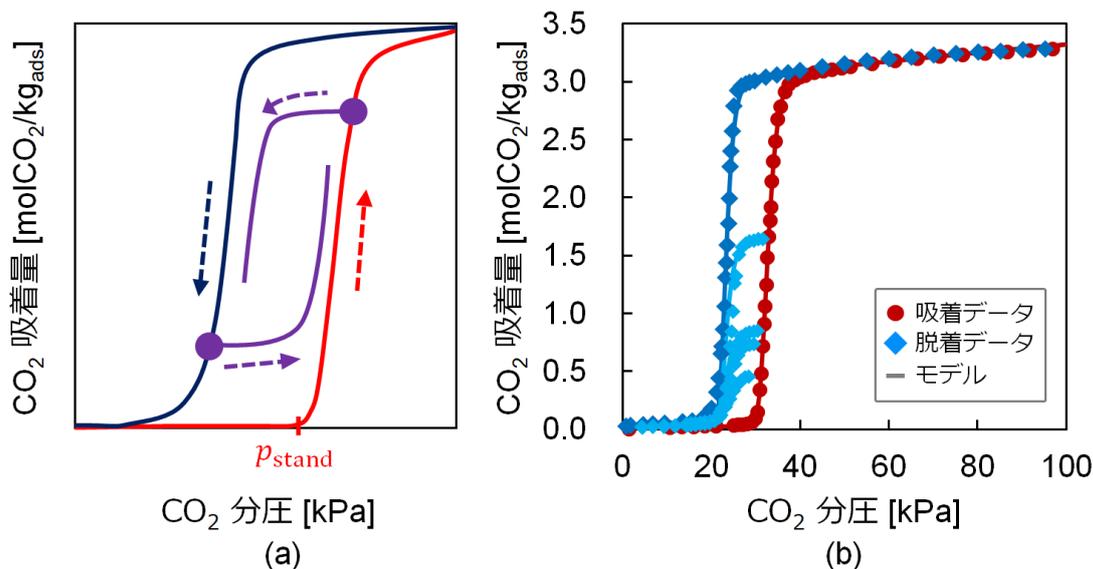


図 2 (a) ゲート吸着材が示すヒステリシス型吸着等温線。(b) 提案したモデルの実験データへのフィッティング結果。

吸着プロセスにおける CO_2 の分離性能とコストを試算するためには、プロセスシミュレーションによる詳細な評価が不可欠です。プロセスシミュレーションは偏微分方程式^{注4)}で表されるため、変数に急激な変化や微分不可能な離散的な変化がある場合、方程式を解くことが著しく困難になります。ゲート吸着材の示すヒステリシスを含む S 字状の等温線は、 CO_2 の圧力や吸着量を急激かつ離散的に変化させるため、上記の計算技術的な課題に直面し、これまでプロセスシミュレーションを用いた解析は行われてきませんでした。本研究では、これらの課題を解決し、 CO_2 分離材として有望なゲート吸着材である ELM-11 を用いた CO_2 分離回収プロセスを、プロセスシミュレーションを用いて評価・解析し、その優れたプロセス性能を明らかにしました。

本研究では、以下の手順でプロセスのモデル化およびシミュレーションを実施しました。

1. ELM-11 と呼ばれる「ゲート吸着材」を合成し、広範囲の圧力域における吸着特性を種々の温度で測定することで、ELM-11 の吸脱着特性をデータベース化した。
2. 上記のデータを元に、吸着等温線をモデル化しました。この際、条件分岐式を用いてヒステリシス現象のモデル化も行いました。吸着実験データへのフィッティングを行った結果、誤差の少ないモデルであることが分かりました（図 2 (b)）。
3. 当該吸着等温線モデルをプロセスシミュレータ (gPROMS) に実装し、本吸着材を用いた圧カスイングプロセス^{注5)}をモデル化し、プロセス性能を評価しました。また、一般的によく知られた CO_2 分離材である zeolite 13X を用いたプロセスシミュレーションも行い、ELM-11 との性能の比較を行いました。

操作温度を 25 °C に設定した場合のシミュレーション結果を図 3 に示します。図 3 (a) には CO₂ 回収純度と CO₂ 回収率が示されています。回収純度はいずれのケースにおいても 90% 以上の高い水準となっています。これは ELM-11 が高い CO₂/N₂ 選択率を示すことに起因します。一方で、回収率はフィード圧により大きく異なっています。この回収率は、フィード CO₂ 分圧と操作温度における吸着等温線の立ち上がり圧力 p_{stand} (図 2 (a) 参照) で概ね推算できることが見出されました。この発見により、フィード CO₂ 分圧を上げ、 p_{stand} を下げる運転方法が、CO₂ 回収率を高めるために有効であることが示唆されました。 p_{stand} を下げるためには、温度を下げるのが有効です。これに従い、実際に低温でのシミュレーションを実施し、回収率が上がることを確かめました。ただし本検討では、冷却に要するエネルギーは考慮していないため、更なる検証が必要です。しかしながら、冷熱が利用可能な適用先であれば、大幅な CO₂ 回収エネルギーの削減が期待できます。

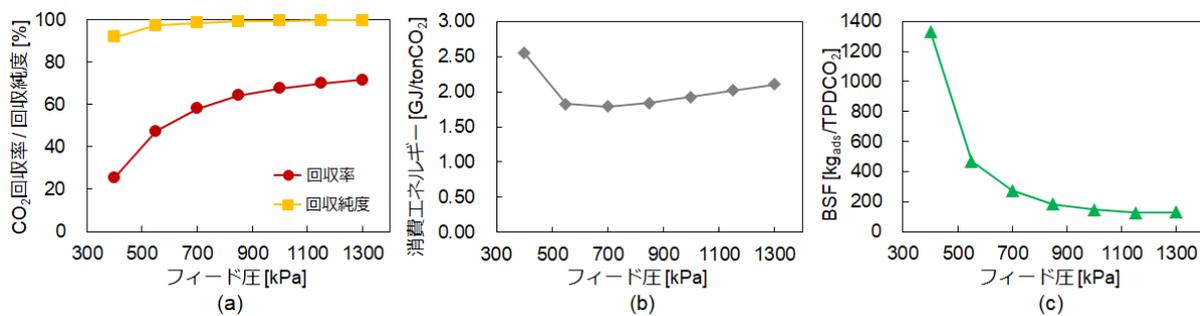


図 3 : フィード圧に対する性能指標の変化 : (a) CO₂ 回収率と回収純度 ; (b) 消費エネルギー ; (c) BSF

図 3 (b) に消費エネルギー^{注6)}とフィード圧の関係を示します。この図から、消費エネルギーを最小化するようなフィード圧があることが分かります。これは、フィード圧を上げることによって、CO₂ 回収率が上がる一方、圧縮エネルギーも増加するため、それらの相関関係によって最適値が決定されることに起因します。一方、図 3 (d) に生産性を示す指標である Bed Size Factor (BSF)^{注7)}とフィード圧の関係を示します。この図から、フィード圧を上げるほど BSF は低下し、生産性が上がっていることが分かります。これは図 3 (a) に示したように、フィード圧を上げるほど CO₂ 回収率が増加し、生産性が向上するためです。

また、ゼオライト 13X と ELM-11 の回収性能を比較した結果 (図 4)、BSF、回収純度、回収率、消費エネルギーの全てに関して ELM-11 の方が優れていることが示唆されました。特に BSF は、ゼオライト 13X の約 1/5 であり、吸着材使用量の大幅な削減 (装置サイズのコンパクト化) が期待できます。また、消費エネルギーはゼオライト 13X よりも 39% 削減できる可能性が示唆されました。これは、ゼオライト 13X では真空ポンプの効率が低くなる低圧域まで減圧しないと CO₂ が脱着しない一方、ELM-11 では真空ポンプの効率が非常に高いマイルドな減圧でも十分に CO₂ が脱着するためです。ただし、ゼオライトに関しては、本研究で検証した単純な吸脱着操作とは異なり、洗浄工程^{注8)}を含む 3-column 式 PSA プロセスが採用されることが多いため、本検討結果のみからエネルギーの削減効果等について正確な議論はできないことに注意が必要です。

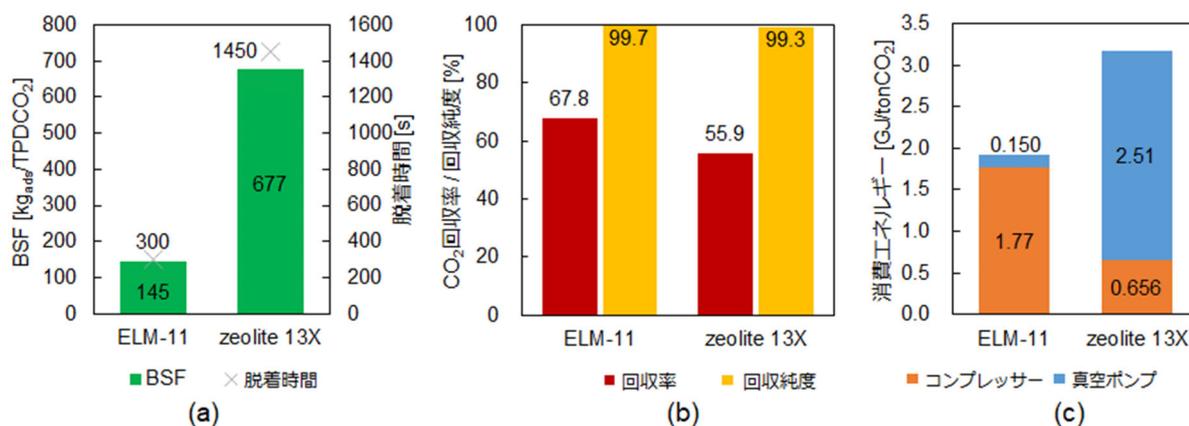


図 4 ELM-11 とゼオライト 13X の性能指標の比較：(a) BSF と脱着時間；(b) CO₂ 回収率と回収純度；(c) コンプレッサーと真空ポンプの消費エネルギー

【成果の意義・今後の展開】

本研究成果は、ゲート吸着材を用いた CO₂ 吸着回収プロセスが、カーボンリサイクルを達成する上で有力であることを示唆し、気候変動問題への解決に寄与することが期待されます。また、S 字型かつヒステリシス型の吸着等温線を示す吸着材に対し、初めてプロセスシミュレーションを実施した功績により、類似の吸着材を用いたプロセス評価の分野の発展に寄与すると予想され、今後の更なる技術開発の加速が期待されます。

【用語説明】

注 1) ゲート吸着材：

一定のガス圧で、吸着量が変化する現象（ゲート現象）を示す吸着材の総称。一定のガス圧以上でガスを吸着させた後、ガス圧を一定以下にする操作で、吸着されていたガスが容易に回収できる利点を有する。ゲート現象は、構造に柔軟性がある多孔性配位高分子が示す特異的な性質。

注 2) 多孔性配位高分子（英語名：Porous Coordination Polymer (PCP)、Metal-Organic Framework (MOF)：

金属イオンと有機配位子から成る錯体が、連続的に連なった構造をもつもの。金属イオンと有機配位子の組み合わせによって無数の種類が存在し、任意の吸着特性を有する吸着材の作成を可能としている。本研究で評価を行った ELM-11 は多孔性配位高分子の一つ。

注 3) 吸着等温線：

吸着現象において、温度を一定に定め、圧力を変化させたときの平衡吸着量をグラフにプロットしたものをいう。

注 4) 偏微分代数方程式 :

偏微分方程式と代数方程式を両方含んだ方程式。状態方程式など一般的な物理現象は代数方程式で表され、物質移動や熱移動といった輸送に関わる現象は微分方程式で表されるため、プロセスシミュレーションは一般に偏微分代数方程式で表される。

注 5) 圧カスイングプロセス :

加圧により分離材にガスを吸着させ、減圧により吸着しているガスを回収する、圧力操作によりガス分離を行うプロセス。酸素他の産業ガス製造に多く利用されている。

注 6) 消費エネルギー :

エネルギー効率を示す一般的な指標。具体的には、単位重量の CO₂ を回収するためにコンプレッサーと真空ポンプが要した電気エネルギーを指す。

注 7) Bed Size Factor (BSF) :

生産性を示す一般的な指標。具体的には、吸着装置に充填した吸着材の重量を、単位時間あたりに得られる CO₂ 重量で割った値を指す。したがって、BSF が小さいほど生産性が高い。なお、図 3 (c) と図 4 (a) に示された BSF の単位の分母“TPDCO₂”は“Ton per day CO₂”の略である。

注 8) 洗浄工程 :

回収した製品 CO₂ の一部を吸着工程の終わった塔に供給し、回収 CO₂ 純度を高める工程。

【論文情報】

雑誌名 : ACS Sustainable Chemistry & Engineering

論文タイトル : Model-based analysis of highly efficient CO₂ separation process using flexible metal-organic frameworks with isotherm hysteresis

著者 : Yuya Takakura, Saeki Sugimoto, Junpei Fujiki, Hiroshi Kajiro, Tomoyuki Yajima, Yoshiaki Kawajiri* (*は責任著者) ※本学関係者は下線

DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c05058

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.2c05058>

